

METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM, COLORING MATTER SOLUTION, AND OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

Publication number: JP2001232943

Publication date: 2001-08-28

Inventor: SHIBATA MICHIIHIRO; SAITO NAOKI; MORISHIMA
SHINICHI

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** **B41M5/26; G11B7/24; G11B7/244; G11B7/26;
B41M5/26; G11B7/24; G11B7/26; (IPC1-7): B41M5/26;
G11B7/24; G11B7/26**

- **European:**

Application number: JP20000047649 20000224

Priority number(s): JP20000047649 20000224

Report a data error here

Abstract of JP2001232943

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture an optical data recording medium showing good recording regeneration characteristics (especially, reduction of jitter) at a lower cost. **SOLUTION:** In a method for manufacturing the optical data recording medium (represented by DVD-R) including a process for applying and forming a coloring matter recording layer capable of recording data by the irradiation with laser beam on a transparent disc-like substrate having a pre-group with a track pitch of 0.2-1.0 μ m formed on the surface thereof, the coloring matter recording layer is formed on the substrate by coating the substrate with a coating solution which is prepared by dissolving oxonol or cyanine coloring matter represented by a specific general formula in a solvent containing hydroxycarboxylic acid ester (especially, lactic acid ester) and drying the coated substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-232943

(P2001-232943A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 4 1 M 5/26		C 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 6 1 N 5 D 0 2 9
	5 6 1	7/26	5 3 1 5 D 1 2 1
7/26	5 3 1	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2000-47649(P2000-47649)

(22) 出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 柴田 路宏

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 斎藤 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

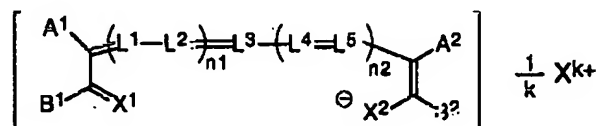
(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体の製造方法、色素溶液及び光情報記録媒体

(57) 【要約】

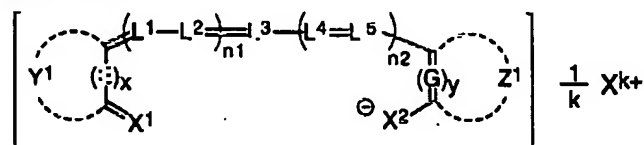
【課題】 良好な記録再生特性（特に、ジッタの低減）を示し、より低コストで製造することができる光情報記録媒体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 表面にトラックピッチが0.2～1.0 μmのプリグループが形成された透明な円盤状基板上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層を塗布形成する工程を含む光情報記録媒体（DVD-Rで代表される光情報記録媒体）の製造方法において、該色素記録層の形成を、ヒドロキシカルボン酸エステル（特に乳酸エステル）を主成分として含む溶剤に特定の一般式で表されるオキソノール色素あるいはシアニン色素を溶解して調製した塗布液を基板上に塗布し、乾燥することにより光情報記録媒体の製造する。

一般式 (I-1)

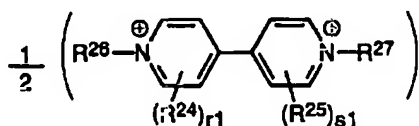


一般式 (I-2)



【化2】

一般式 (II-A)



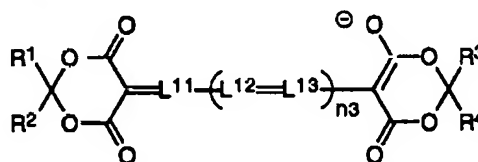
ボン酸エステルを主成分として含む溶剤に下記のアニオン性成分とカチオン性成分とからなる一般式（I-1）または（I-2）で表されるオキソノール色素を溶解した塗布液を基板上に塗布し、乾燥することにより行なうことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法：

【化1】

【請求項３】 オキソノール色素のアニオン性成分が、
下記一般式（Ⅰ－２－Ａ）で表される化合物であることを
特徴とする請求項１に記載の光情報記録媒体の製造方
法：

【化3】

一般式 (I-2-A)



【請求項4】 一般式（I-2-A）において、R¹とR²あるいはR³とR⁴とが互いに連結して炭素原子数3乃至10の炭素環もしくは炭素原子数2乃至9の複素環を形成していることを特徴とする請求項3に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項5】 ヒドロキシカルボン酸エステルが、乳酸エステルであることを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体の製造方法。

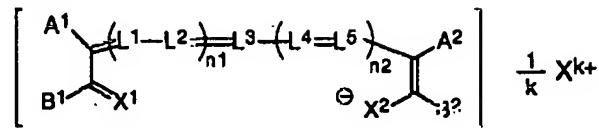
【請求項6】 乳酸エステルが、乳酸メチル、乳酸エチル、及び乳酸ブチルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項5に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項7】 レーザ光の照射によって物性の変化を示す下記一般式（I-1）または（I-2）で表されるオ

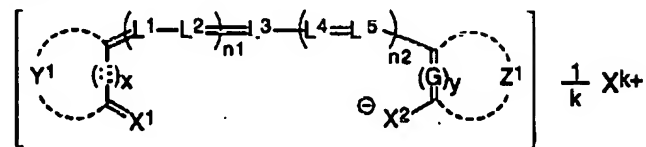
キソノール色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させてなる色素溶液:

【化4】

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)



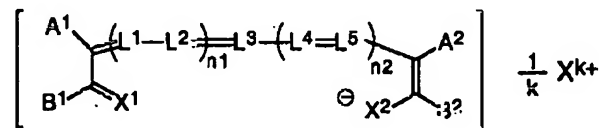
[式中、 A^1 、 A^2 、 B^1 、及び B^2 は、各々独立に置換基を表し、 Y^1 及び Z^1 は、各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、 E と G は、各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、 X^1 は、 $=O$ 、 $=NR^0$ 、又は $=C(CN)_2$ を表し、 X^2 は、 $-O$ 、 $-NR^0$ 、または $-C(CN)_2$ を表す。但し、 R^0 は置換基を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、 X^{k+} は、カチオン性成分を表す。 n_1 及び n_2 は、各々独立に0、1または2を表し、 x および y は、各々独立に、0または1を表し、そして k は、1~10

の整数を表す]。

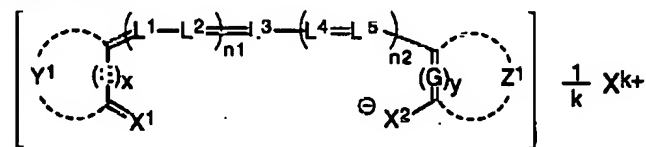
【請求項8】 表面にプリグループを有する透明な円盤状基板の該表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層が設けられた光情報記録媒体において、該色素記録層が、下記一般式 (I-1) または (I-2) で表されるオキソノール色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させた色素含有塗布液を該基板上に塗布、乾燥して形成されたものであることを特徴とする光情報記録媒体:

【化5】

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)



[式中、 A^1 、 A^2 、 B^1 、及び B^2 は、各々独立に置換基を表し、 Y^1 及び Z^1 は、各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、 E と G は、各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、 X^1 は、 $=O$ 、 $=NR^0$ 、又は $=C(CN)_2$ を表し、 X^2 は、 $-O$ 、 $-NR^0$ 、または $-C(CN)_2$ を表す。但し、 R^0 は置換基を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、 X^{k+} は、カチオン性成分を表す。 n_1 及び n_2 は、各々独立に0、1または2を表し、 x および y は、各々独立に、0または1を表し、そして k は、1~10の整数を表す]。

【請求項9】 表面にプリグループを有する透明な円盤状基板の該表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層を塗布形成する工程を含む光情報記録

媒体の製造方法において、該色素記録層の塗布形成を、ヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に下記一般式 (III) で表されるシアニン色素を溶解した塗布液を基板上に塗布し、乾燥することにより行なうことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法:

【化6】 $[DYE^+]_n X^{n-}$ (III)

[式中、 DYE^+ は、アニオン性の置換基を有することのない1価のシアニン色素カチオンを表わし、 X^{n-} は、 n 価の有機アニオンを表わし、そして n は2以上の整数を表わす]。

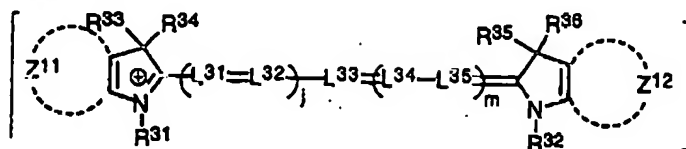
【請求項10】 一般式 (III) で表されるシアニン色素において、有機アニオンが、芳香族ジスルホン酸イオンまたは芳香族トリスルホン酸イオンであることを特徴とする請求項9に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項11】 一般式 (III) で表されるシアニン色

素において、シアニン色素カチオンが、下記の一般式 (IV) で表される化合物であることを特徴とする請求項

9に記載の光情報記録媒体の製造方法：
【化7】

一般式 (IV)

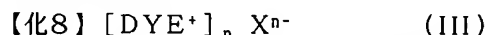


【式中、Z¹¹及びZ¹²は、置換基を有していてもよいインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を完成するために必要な原子群を表し、R³¹及びR³²は各々独立に、アルキル基またはアリール基を表し、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶は各々独立に、アルキル基を表し、L³¹、L³²、L³³、L³⁴及びL³⁵は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表し、L³¹～L³⁵上に置換基を有する場合には、互いに連結して環を形成してもよく、jは0、1又は2を表し、mは0または1を表し、そしてnは、2以上の整数を表す】。

【請求項12】 ヒドロキシカルボン酸エステルが、乳酸エステルであることを特徴とする請求項9に記載の光情報記録媒体の製造方法。

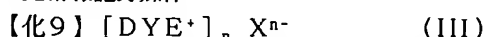
【請求項13】 乳酸エステルが、乳酸メチル、乳酸エチル、及び乳酸ブチルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項12に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項14】 レーザ光の照射により物性の変化を示す一般式 (III) で表されるシアニン色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させてなる色素溶液：



【式中、DYE⁺は、アニオン性の置換基を有することのない1価のシアニン色素カチオンを表わし、Xⁿ⁻は、n価の有機アニオンを表わし、そしてnは2以上の整数を表わす】。

【請求項15】 表面にプリグルーブを有する透明な円盤状基板の該表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層が設けられた光情報記録媒体において、該色素記録層が、下記一般式 (III) で表わされるシアニン色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させた色素含有塗布液を該基板上に塗布、乾燥して形成されたものであることを特徴とする光情報記録媒体：



【式中、DYE⁺は、アニオン性の置換基を有することのない1価のシアニン色素カチオンを表わし、Xⁿ⁻は、n価の有機アニオンを表わし、そしてnは2以上の整数を表わす】。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、追記型の光情報記

録媒体の製造方法、色素溶液、及び該色素溶液を用いて製造した光情報記録媒体に関するものである。本発明は特に、DVD-Rと一般的に呼ばれている追記型の光情報記録媒体の製造方法、その製造に適した色素溶液、及び該色素溶液を用いて製造したDVD-R型の光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（ライトワンス型の光ディスク）は、追記型CD（所謂CD-R）として知られている。CD-R型の光ディスクの代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、そして樹脂製の保護層がこの順に積層状態で設けられたものである。このCD-R型の光ディスクへの情報の書き込み（記録）は、一般に近赤外域のレーザ光（通常は780nm付近の波長のレーザ光）を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の被照射部分がその光を吸収して局部的に温度上昇が発生し、その結果として、物理的あるいは化学的な変化（例えば、ビットなどの生成）が生じてその光学的特性が変化することにより行われる。一方、情報の読み取り（再生）は通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の光学的特性が変化した部位（ビットなどの生成による記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより実施される。

【0003】最近では、より大きな記録容量を有する光情報記録媒体が求められており、この要望に対応したものととして、追記型DVD（デジタル・ビデオ・ディスク）（DVD-R）が提案されている。たとえば、上記CD-R型の光ディスクに対応するDVD-R型の光ディスクとして、照射されるレーザ光のトラッキングのための案内溝（プレグルーブ）がCD-R型に比べて、幅がかなり狭くなり、またトラックピッチも1.0μm以下と更に小さくなった透明な円盤状基板上に、有機色素からなる記録層、そして通常は記録層の上に更に金属反射層および樹脂製の保護層を設けてなる二枚の積層体を、該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造のもの、あるいは二枚で構成される積層体のうち、その一枚を円盤状保護基板に代えて、一方の基板のみに記録層、金属反射層及び樹脂製の保護層を順に設けた構成のものが知られている。DVD-R型の光ディスクへの情

報の書き込み（記録）及び読み取り（再生）は、CD-R型の光ディスクで一般的に用いられている780nmよりは短波長側のレーザ光（通常は600～700nmの波長の範囲のレーザ光）を照射することにより行なわれる。

【0004】CD-R型やDVD-R型の光ディスクの基板材料としては、高い寸法安定性を有するなどの理由から、ポリカーボネート樹脂が多く用いられている。そしてこの基板の表面には通常、スパイラル状の案内溝（プリグロブ）が形成され、色素記録層はこの表面上に設けられる。色素記録層の形成は、一般に色素を溶剤に溶解させた塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート法を利用して基板上に塗布することにより行われている。光ディスクの記録層形成用の色素としては、シアニン系色素（特開平4-175188号公報）、フタロシアニン系色素（特開平10-222884号公報に記載）、あるいはアゾ系色素の金属錯体などが主に使用されている。また、光情報記録媒体の記録層製造のための色素材料として、有機対イオンを持つシアニン色素などの色素が、特開平1-291987号公報、特開平4-59387号公報、特開平11-48615号公報、そして特開平11-277904号公報に記載されている。また、同じく、光情報記録媒体の記録層製造のための色素材料として、オキソノール色素が特開平11-321108号公報に記載されている。

【0005】塗布液調製用の溶剤としては、色素に対して高い溶解性を示し、かつ基板材料であるポリカーボネート樹脂を溶解させない性能を有することが要求されるが、このような性能を持つ溶剤として、例えば、特開昭63-159090号公報に記載のフッ素含有化合物（特に、フッ素化アルコール）が一般的に用いられている。そして上記公報には、アニオン成分として過塩素イオン（ ClO_4^- ）を持つシアニン色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール溶剤に溶解させて塗布液を調製した例が記載されている。

【0006】前記特開平10-222884号公報には、フタロシアニン色素をヒドロキシカルボン酸エステル溶剤に溶解させた色素溶液（塗布液）を基板上に塗布して光吸収層（色素記録層）を形成することからなる光情報記録媒体（CD-R）の製造方法が開示されている。フタロシアニン色素に対しては、溶剤としてヒドロキシカルボン酸エステルを用いて調製した塗布液を用いることにより、記録再生特性（特に、反射率）が向上した光ディスクを製造できると記載されている。そして、特開平2-165487号公報には、シアニン色素などのメチン色素の溶剤の例が記載されているが、そのなかには、ジアセトンアルコールなどと共に、乳酸エチル、乳酸メチルの記載がある。

【0007】特開平10-244755号公報には、CD-R型の光記録媒体の色素記録層の色素材料として特

定の構造を持つアゾ系化合物と金属との錯体化合物、インドレニン系シアニン色素、およびメタロセン系化合物との組成物を用いることの発明が記載されており、またその色素組成物の塗布液を調製する際に用いるの溶剤として、ケトンアルコール系溶媒、セロソロブ系溶媒、炭化水素系溶媒、パーフルオロアルキルアルコール系溶剤、そしてヒドロキシカルボン酸エステル系溶剤が利用できる旨の記載がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、入手が容易な材料を用いながら、記録再生特性（特に、ジッタの低減）を示す光情報記録媒体を製造する方法を提供することにある。本発明は特に、DVD-Rのようなトラックピッチが狭く、記録再生波長が700nm以下といったような短波長の光を発振するレーザを用いる光記録再生システムに利用するのに適した記録再生特性（特に、ジッタの低減）を示す光情報記録媒体を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、記録特性に優れた色素記録層を持つ追記型の光情報記録媒体の製造を工業的に有利に行なう方法を検討する過程において、色素記録層の色素材料と塗布液組成との関係を研究した。その結果、特定の色素材料と特定の塗布液調製用溶媒とを組合わせて用いた場合に、他の組合わせでは達成されにくい優れた記録特性を有する色素記録層の形成が実現できることを見出した。

【0010】すなわち、前述のように、光情報記録媒体の基板の表面には通常、プリグロブが形成されているが、そのプリグロブ付き基板は一般に、透明性と機械的特性が優れたポリカーボネートなどの樹脂材料の射出成形によって製造される。そして、ポリカーボネート基板上に色素記録材料溶液をスピンコート法によって塗布し、乾燥することにより、色素記録層が形成される。従って、色素記録材料溶液（塗布液）の溶剤は、色素記録材料を必要量溶解し、かつ樹脂基板（あるいは樹脂基板の表面上に設けられた被覆層）を溶解させることのない溶剤であることが要求されるが、例えば、追記型光情報記録媒体の色素記録層材料として一般的に使用されるシアニン色素を例にとると、上記の色素溶解性と樹脂不溶解性とを兼ね備えた溶媒は少ない。従って、現在では、そのような好ましい特性を備えた前述のフッ素アルコールが色素溶媒として一般的に利用されている。

【0011】フッ素アルコールは、シアニン色素などの各種色素に対して優れた溶解性を示し、ポリカーボネートなどの樹脂基板に障害を与えにくい点において、優れた溶媒ではあるが、市場価格が比較的高く、追記型光情報記録媒体の工業的な生産に不利になるという問題がある。さらに、本発明者の検討によると、フッ素アルコールを色素溶媒として用いた色素塗布液から形成される色

素記録層の均一性が必ずしも満足できるものとならない場合があることが判明した。すなわち、本発明者の研究によると、フッ素アルコールと色素材料との親和性やフッ素アルコールの低い沸点などに起因するものと推定されるが、シアニン系色素のフッ素アルコール溶液を色素塗布液として用いて、これをプリグループが表面に形成された樹脂基板の表面に塗布し、乾燥して形成した色素記録層の表面の状態は、プリグループの形状がそのまま反映しにくく、色素記録層は、グループ部において厚くなり、グループ間（ランド部）において薄くなる傾向にある。そして、その結果として形成される記録層において、グループ部でのレーザ光反射特性とランド部でのレーザ光反射特性の差が不充分となり、ジッタが発生しやすくなるため、記録媒体としての性能が低下しやすことが判明した。このような現象は特に、DVD-Rのようなトラックピッチが小さくなった光情報記録媒体において顕著に現われる。

【0012】上記の知見に基づいて、本発明者は、追記型光情報記録媒体（特に、DVD-R）の色素記録材料とその塗布形成用の溶媒との関係をさらに研究した。その結果、色素材料としての特定の化学組成を有するオキソノール色素あるいは特定のシアニン色素（具体的には、対イオンが有機対イオンであるシアニン色素）と、溶媒としてのヒドロキシカルボン酸エステル（例、乳酸

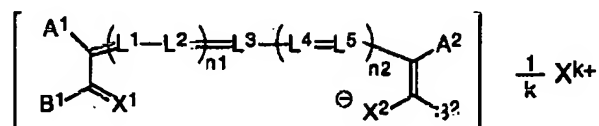
メチル、乳酸エチル）との組合わせが、層厚が小さく、かつ均一な（すなわち、プリグループ付きの基板上のグループ部とランド部における記録層の層厚が高い均一性を示す）色素記録層を形成するのに特に有効であることを見出し、本発明に到達した。このような、層厚が小さく、かつ均一な色素記録層を持つ光情報記録媒体の製造は、トラックピッチが小さく、また記録再生用レーザ波長が短く、かつビームスポットが微小であることを要求されるDVD-Rのような光情報記録媒体を製造する際に特に重要である。

【0013】従って、本発明は、表面にトラックピッチが0.2～1.0μm（特に、0.4～0.9μm、さらには0.6～0.8μm）のプリグループを有する透明な円盤状基板の表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層を塗布形成する工程を含む光情報記録媒体の製造方法において、該色素記録層の塗布形成を、ヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に下記のアニオン性成分とカチオン性成分とからなる下記一般式（I-1）または（I-2）で表されるオキソノール色素を溶解した塗布液を基板上に塗布し、乾燥することにより行なうことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法にある。

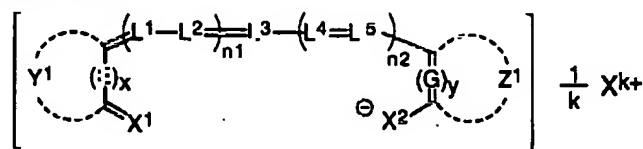
【0014】

【化10】

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)



【0015】〔式中、A¹、A²、B¹、及びB²は、各々独立に置換基を表し、Y¹及びZ¹は、各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、EとGは、各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、X¹は、=O、=NR⁰、又は=C(CN)₂を表し、X²は、-O、-NR⁰、または-C(CN)₂を表す。但し、R⁰は置換基を表す。L¹、L²、L³、L⁴及びL⁵は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、X^{k+}は、カチオン性成分を表す。n₁及びn₂は、各々独立に0、1または2を表し、xおよびyは、各々独立に、0または1を表し、そしてkは、1～10の整数を表す〕。本発明はまた、レーザ光の照射により物性の変化を示す上記一般式（I-1）または（I-2）で表されるオキソノール色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に

溶解させてなる色素溶液にもある。

【0016】本発明はまた、表面にプリグループを有する透明な円盤状基板の該表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層が設けられた光情報記録媒体において、該色素記録層が、上記一般式（I-1）または（I-2）で表されるオキソノール色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させた色素含有塗布液を該基板上に塗布、乾燥して形成されたものであることを特徴とする光情報記録媒体にもある。

【0017】本発明はさらに、表面にプリグループを有する透明な円盤状基板の該表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層を塗布形成する工程を含む光情報記録媒体の製造方法において、該色素記録層の塗布形成を、ヒドロキシカルボン酸エステルを主成分

として含む溶剤に下記一般式 (III) で表されるシアニン色素を溶解した塗布液を基板上に塗布し、乾燥することにより行なうことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法にもある。

【0018】

【化11】 $[DYE^+]_n \cdot X^{n-}$ (III)

【0019】[式中、 DYE^+ は、アニオン性の置換基を有することのない1価のシアニン色素カチオンを表わし、 X^{n-} は、 n 価の有機アニオンを表わし、そして n は2以上の整数を表わす]。

【0020】本発明はまた、レーザ光の照射により物性の変化を示す上記一般式 (III) で表されるシアニン色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させてなる色素溶液にもある。

【0021】本発明はまた、表面にプリグループを有する透明な円盤状基板の該表面上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な色素記録層が設けられた光情報記録媒体において、該色素記録層が、上記一般式 (III) で表されるシアニン色素をヒドロキシカルボン酸エステルを主成分として含む溶剤に溶解させた色素含有塗布液を該基板上に塗布、乾燥して形成されたものであることを特徴とする光情報記録媒体にもある。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体の製造方法は、色素記録層の塗布形成に際して、上記一般式 (I-1) または (I-2) で表されるオキソノール色素、あるいは上記一般式 (III) で表わされるシアニン色素と、溶剤としてのヒドロキシカルボン酸エステルを組合わせて用いることを特徴とするものである。

【0023】まず、本発明で用いられる上記オキソノール色素を表わす一般式 (I-1) または (I-2) について詳しく説明する。

【0024】一般式 (I-1) または (I-2) の A^1 、 A^2 、 B^1 、及び B^2 で表される置換基の例には、以下のものが含まれる。

【0025】炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）のアルケニル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）のアルキニル基；炭素原子数6乃至18（好ましくは炭素原子数6乃至10）の置換又は無置換のアリール基；炭素原子数7乃至18（好ましくは炭素原子数7乃至12）の置換又は無置換のアラルキル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換又は無置換のアシル基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換又は無置換のアルキル又はアリー

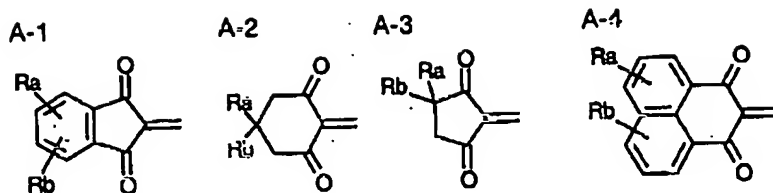
ルスルホニル基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）のアルキルスルフィニル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）のアルコキシカルボニル基；炭素原子数7乃至18（好ましくは炭素原子数7乃至12）のアリールオキシカルボニル基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換又は無置換のアルコキシ基；炭素原子数6乃至18（好ましくは炭素原子数6乃至10）の置換又は無置換のアリールオキシ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）のアルキルチオ基；炭素原子数6乃至18（好ましくは炭素原子数6乃至10）のアリールチオ基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換又は無置換のアシルオキシ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換又は無置換のスルホニルオキシ基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基；無置換のアミノ基、又は炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換アミノ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のカルバモイル基；無置換のスルファモイル基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換スルファモイル基；ハロゲン原子；ヒドロキシル基；ニトロ基；シアノ基；ヘテロ環基。これらの置換基は、更に上記の置換基で置換されていてもよい。

【0026】 Y^1 に結合する $[-C(=L^1)-(E)x-C(=X^1)-]$ （以下、 W^1 と略記する）と、 Z^1 に結合する $[-C(=L^5)-(G)y-C(=X^2)-]$ （以下、便宜的に W^2 と称する）とは、それぞれ共役状態にあるため、 Y^1 と W^1 とで形成される炭素環もしくは複素環、及び Z^1 と W^2 とで形成される炭素環もしくは複素環はそれぞれ共鳴構造の一つと考えられる。上記炭素環、もしくは複素環は、4～7員の環員数のものが好ましく、更に好ましくは、5員又は6員環である。これらの環は、更に他の4～7員の環員数のものと縮合環を形成していてもよい。又これらは置換基を有していてもよい。置換基としては、前述の A^1 、 A^2 、 B^1 、及び B^2 で表される置換基の例を挙げることができる。

【0027】上記の Y^1 と W^1 とで形成される炭素環、及び Z^1 と W^2 とで形成される炭素環としては、例えば、下記のA-1～A-4の式で表わされる基を挙げることができる。下記式において、 R_a 及び R_b は各々独立に、水素原子または置換基を表す。

【0028】

【化12】

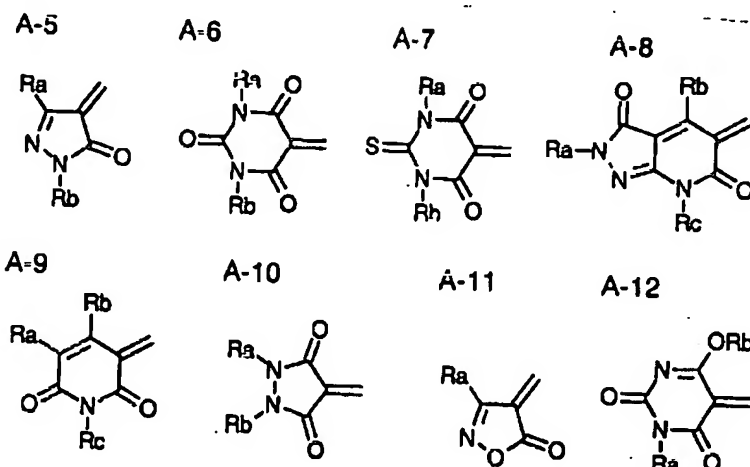


【0029】上記のY¹とW¹とで形成される複素環、及びZ¹とW²とで形成される複素環としては例えば、下記のA-5～A-42の式で表わされる基を挙げることができる。下記の式において、Ra、Rb、及びRcは各々

独立に、水素原子または置換基を表す。

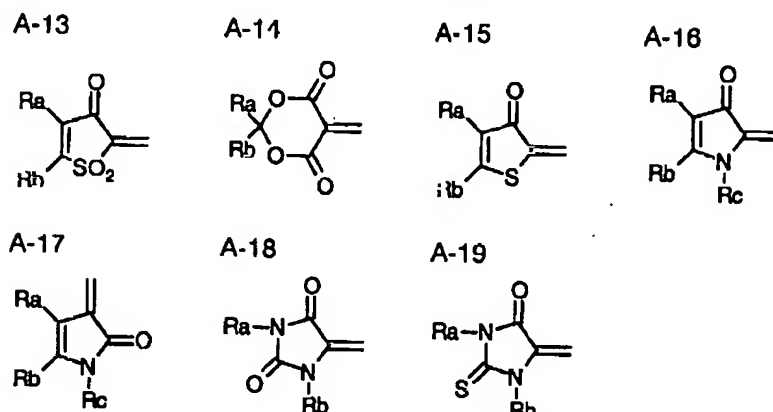
【0030】

【化13】



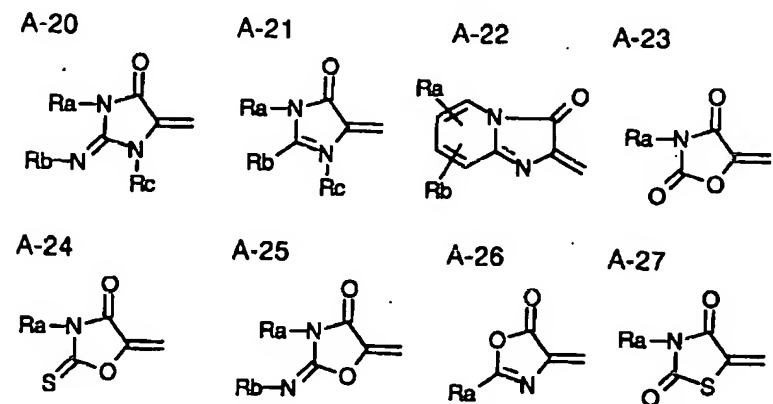
【0031】

【化14】



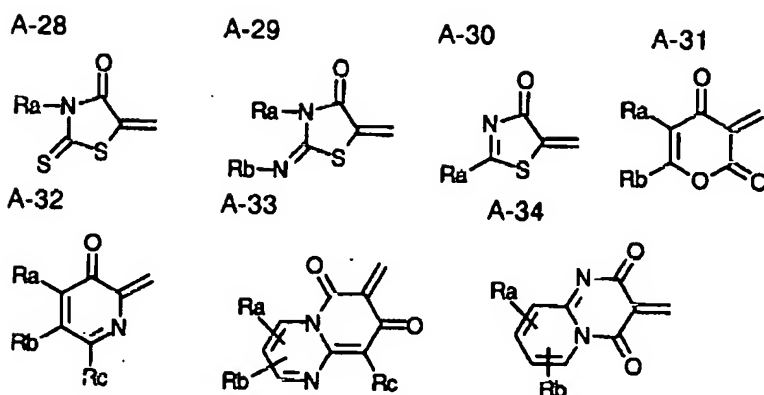
【0032】

【化15】



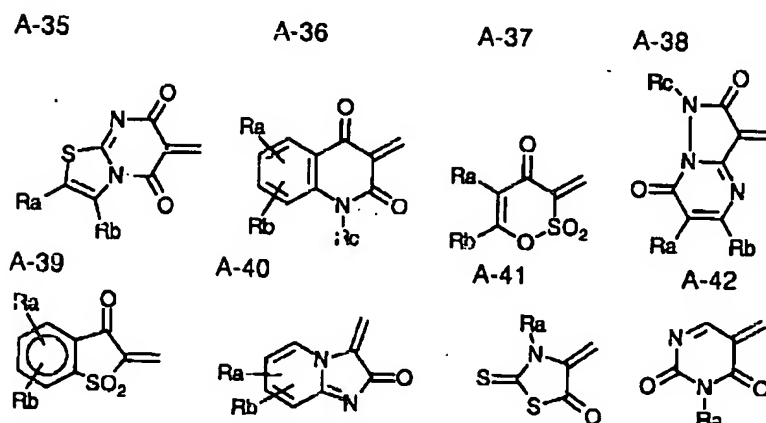
【0033】

【化16】



【0034】

【化17】



【0035】上記の式において、Ra、Rb、及びRcで表される置換基は、前記A¹、A²、B¹、及びB²で表される置換基として挙げたものと同義である。またRa、Rb及びRcはそれぞれ互いに連結して炭素環又は複素環を形成してもよい。

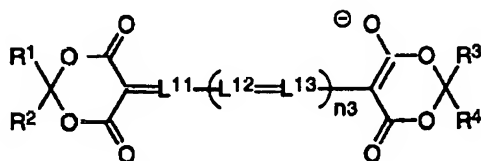
【0036】一般式(I-1)及び(I-2)において、x及びyは、共に0であることが好ましく、X¹が、=Oであって、X²が、-Oである場合が好ましい。kは、好ましくは、1乃至4の整数であり、更に好ましくは2である。

【0037】本発明のオキソノール色素のアニオン性成分(以下、単にアニオン部という)は、下記の一般式(I-2-A)で表される化合物であることが好ましい。以下にアニオン部について詳述する。

【0038】

【化18】

一般式 (I-2-A)



【0039】一般式(I-2-A)において、R¹、R²、R³、及びR⁴は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。L¹¹、L¹²、及びL¹³は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表

す。但し、L¹¹、L¹²、及びL¹³が、置換基を有する場合には、これらのうちの二以上が結合して環を形成していてもよい。n³は、0乃至3の整数を表す。R¹とR²、あるいはR³とR⁴はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。

【0040】上記R¹、R²、R³、及びR⁴で表されるアルキル基の好ましい例としては、置換基を有していてもよい、直鎖状、分岐鎖状、あるいは環状の炭素原子数1乃至20(更に好ましくは、炭素原子数1乃至8)のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソアミル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)を挙げることができる。

【0041】上記置換基の例には、下記のものが含まれる。炭素原子数1乃至20のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル)；炭素原子数7乃至20のアラルキル基(例、ベンジル、フェネチル)；炭素原子数1乃至8のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)；炭素原子数6乃至20のアリール基(例、フェニル、ナフチル)；炭素原子数6乃至20のアリールオキシ基(例、フェノキシ、ナフトキシ)；ヘテロ環基(例、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2,4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル、2,4-ジオキソキサゾリ

ジノー３－イル、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド)；ハロゲン原子(例、フッ素、塩素、臭素、沃素)；カルボキシル基；炭素原子数2乃至10のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)；シアノ基；炭素原子数2乃至10のアシル基(例、アセチル、ピバロイル)；炭素原子数1乃至10のカルバモイル(例、カルバモイル、メチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル)；アミノ基；炭素原子数1乃至20の置換アミノ基(例、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビス(メチルスルホニルエチル)アミノ、N－エチル－N’－スルホエチルアミノ)；スルホ基；ヒドロキシル基；ニトロ基；炭素原子数1乃至10のスルホンアミド基(例、メタンスルホンアミド)；炭素原子数1乃至10のウレイド基(例、ウレイド、メチルウレイド)；炭素原子数1乃至10のアルキルスルホニル基(例、メタンスルホニル、エタンスルホニル)；炭素原子数1乃至10のアルキルスルフィニル基(例、メタンスルフィニル)；および炭素原子数0乃至10のスルファモイル基(例、スルファモイル、メタンスルファモイル)。上記カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよい。

【0042】上記の置換基の中の好ましい例としては、アルキル基(特に、メチル)、アルコキシ基(特に、メトキシ)、アリール基(特に、フェニル)、アルコキシカルボニル基(特に、エトキシカルボニル)、置換アミノ基(特に、ジメチルアミノ)、ヒドロキシル基、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)、及びスルホンアミド基(特に、メタンスルホンアミド)を挙げることができる。

【0043】 R^1 と R^2 、及び／又は R^3 と R^4 とは、それぞれ互いに連結して炭素環、もしくは複素環を形成して

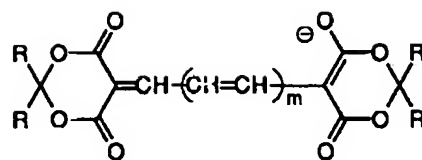
いることが好ましい。 R^1 と R^2 或いは R^3 と R^4 とが互いに連結して炭素原子数3乃至10(更に好ましくは、炭素原子数4乃至6)の炭素環または炭素原子数2乃至9(更に好ましくは、炭素原子数3乃至5)の複素環を形成している場合が好ましい。炭素環の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2－メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチルを挙げることができる。複素環の例としては、ピペリジル、クロマニル、及びモルホルルを挙げることができる。

【0044】 L^{11} 、 L^{12} 、及び L^{13} は、各々独立に、置換または無置換のメチン基を表し、置換基としては前記の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 で表されるアルキル基の置換基の例を挙げることができる。 L^{11} 、 L^{12} 、及び L^{13} は、各々独立に、無置換のメチン基、もしくは炭素原子数1乃至5のアルキル基、炭素原子数7乃至10のアラルキル基、炭素原子数6乃至10のアリール基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、飽和または不飽和のヘテロ環基、又はハロゲン原子で置換されたメチン基であることが好ましい。 L^{11} 、 L^{12} 、及び L^{13} が、置換基を有する場合には、これらのうちの二以上が結合して環を形成している場合も好ましい。形成される環としては、シクロヘキセン環を挙げることができる。 n_3 は1、2又は3であることが好ましく、特に好ましくは2である。

【0045】一般式(I-2-A)で表されるオキソノール色素のアニオン部の好まし具体例(A-1～A-88)を以下に記載する。

【0046】

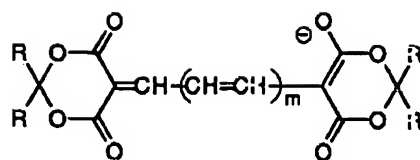
【化19】



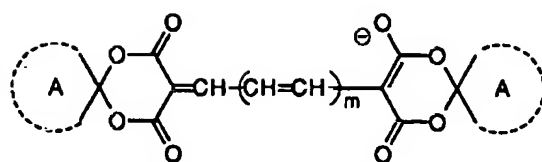
No.	R	m
A-1	CH ₃	3
A-2	CH ₃	2
A-3	CH ₃	1
A-4	CH ₃	0
A-5	C ₂ H ₅	3
A-6	C ₂ H ₅	2
A-7	C ₃ H ₇	3
A-8	C ₃ H ₇	2
A-9	C ₃ H ₇	1
A-10	CH ₂ C(CH ₃) ₃	3
A-11	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	3
A-12	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2
A-13	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1
A-14		3

【0047】

【化20】



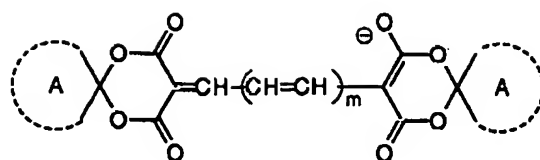
No.	R	m
A-15		3
A-16		2
A-17	CF ₃	3
A-18	CF ₃	2
A-19	CF ₃	1
A-20	CH ₂ Cl	2
A-21	CH ₂ OH	2
A-22	CH ₂ OH	3
A-23	CH ₂ CH ₂ CH	3
A-24	CH ₂ CH ₂ CH	2
A-25	CH ₂ CH ₂ CH	1
A-26	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	2
A-27	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	3
A-28	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	2
A-29		2



No.	A (破線部分の環構造)	m
A-30		2
A-31		2
A-32		3
A-33		3
A-34		2
A-35		1
A-36		0
A-43		3
A-37		3
A-38		2
A-39		2

【 0049 】

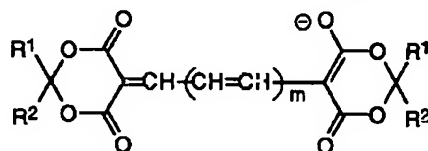
【 化 22 】



No.	A (破線部分の環構造)	m
A-41		2
A-42		2
A-43		3
A-44		2
A-45		2
A-46		2
A-47		2
A-48		2
A-49		2
A-50		2

【0050】

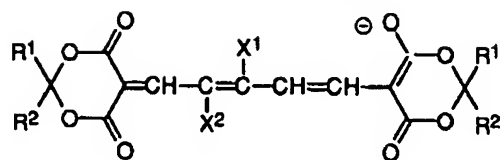
【化23】



No.	R ¹	R ²	m
A-51	CH ₃	C ₂ H ₅	3
A-52	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	2
A-53	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	3
A-54	CH ₃	C(CH ₃) ₃	3
A-55	CH ₃	C(CH ₃) ₃	2
A-56	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2
A-57	CH ₃		3
A-58	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2
A-59	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅	2
A-60	CH ₃	CF ₃	2
A-61	CH ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₂ OH	2
A-62	CH ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₂ OH	3
A-63	CH ₃	CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	2

【0051】

【化24】

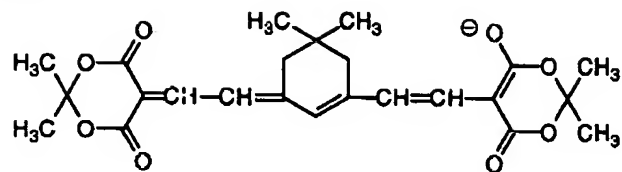


No.	R ¹	R ²	X ¹	X ²
A-64	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
A-65	CH ₃	CH ₃		H
A-66	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
A-67	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		H
A-68	CH ₃	CH ₃		H
A-69	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H
A-70	CH ₃	CH ₃		H
A-71	CH ₃	CH ₃	Cl	H
A-72	CH ₃	CH ₃		H
A-73	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
A-74	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
A-75	CH ₃	CH ₃	H	
A-76	CH ₃	CH ₃		H
A-77	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -	H
A-78	CH ₃	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃

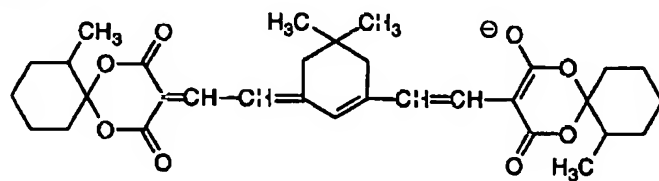
【0052】

【化25】

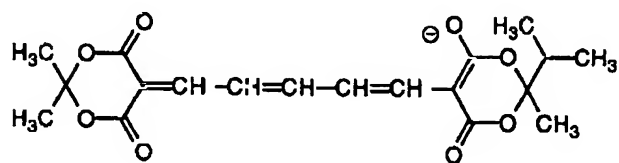
A-79



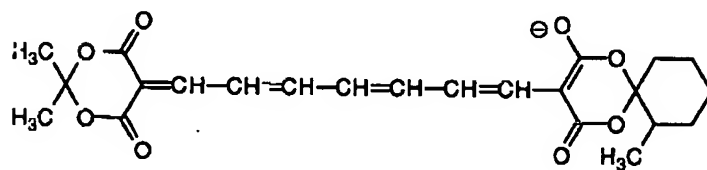
A-80



A-81



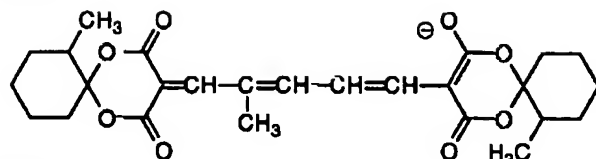
A-82



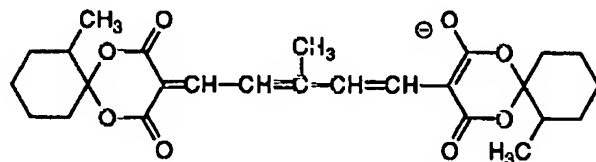
【 0053 】

【 化 26 】

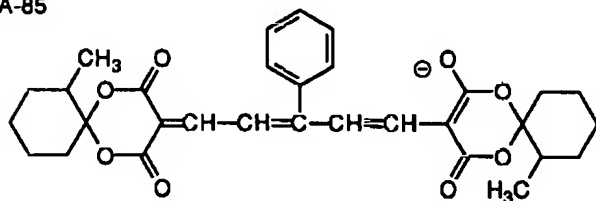
A-83



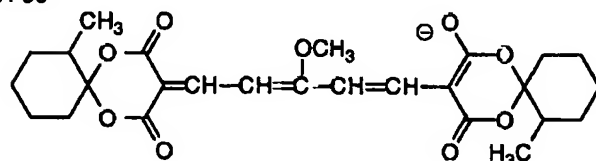
A-84



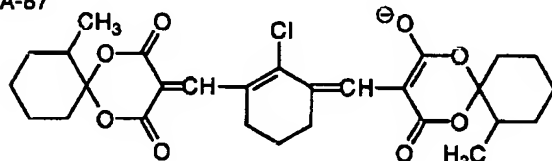
A-85



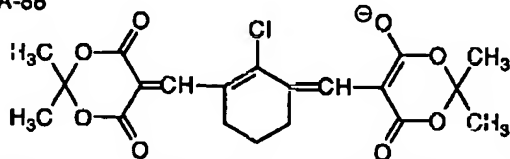
A-86



A-87



A-88



【0054】次に、カチオン性成分（以下、単にカチオン部という）について詳述する。 X^{k+} で表されるカチオン部としては、例えば、水素イオン又はナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、銅イオン等の金属イオン、金属錯体イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、オキシニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、及びヨードニウムイオン等が挙げられる。 X^{k+} は、シアニン色素ではないことが好ましい。好ましくは、第4級アンモニウムイオンである。

【0055】第4級アンモニウムは、一般に第3級アミン（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど）あるいは含窒素

複素環（ピリジン環、ピコリン環、2,2'-ビピリジル環、4,4'-ビピリジル環、1,10-フェナントロリン環、キノリン環、オキサゾール環、チアゾール環、N-メチルイミダゾール環、ピラジン環、テトラゾール環など）をアルキル化（メンシュトキン反応）、アルケニル化、アルキニル化あるいはアリール化して得られる。

【0056】第4級アンモニウムイオンとしては、含窒素複素環からなる第4級アンモニウムイオンが好ましく、特に好ましくは第4級ピリジニウムイオンである。

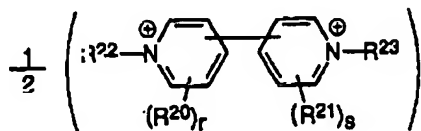
【0057】第4級アンモニウムイオンは、下記一般式（II）で示されるものが好ましい。これらの化合物は、通常2,2'-ビピリジルあるいは4,4'-ビピリジルを目的の置換基をもつハロゲン化物とのメンシュトキン反応（例えば、特開昭61-148162号公報参照）あるいは、特開昭51-16675号公報及び特開

平1-96171号公報に記載の方法に準ずるアリール化反応により容易に得ることができる。

【0058】

【化27】

- 式 (II)



【0059】式中、 R^{20} 及び R^{21} は、各々独立に置換基を表し、 R^{22} 及び R^{23} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し（アリール基、又は複素環基は他の環と更に縮合していてもよい）、 R^{20} と R^{21} 、 R^{20} と R^{22} 、または R^{21} と R^{23} は各々互いに連結して環を形成してもよく、 r 及び s は、各々独立に0乃至4の整数を表し、そして r と s が2以上の場合には、複数の R^{20} 及び R^{21} は各々互いに同じであっても異なってもよい。

【0060】 R^{22} 及び R^{23} で表されるアルキル基は、炭素原子数1乃至18の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数1乃至8の置換もしくは無置換のアルキル基である。これらは、直鎖状、分岐鎖状、あるいは環状であってもよい。これらの例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、及びアダマンチル等が挙げられる。

【0061】アルキル基の置換基の例には、以下のものが含まれる。炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアルケニル基（例、ビニル）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアルキニル基（例、エチニル）；炭素原子数6乃至10の置換もしくは無置換のアリール基（例、フェニル、ナフチル）；ハロゲン原子（例、F、Cl、Br等）；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）；炭素原子数6乃至10の置換もしくは無置換のアリールオキシ基（例、フェノキシ、 p -メトキシフェノキシ）；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のアルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ）；炭素原子数6乃至10の置換もしくは無置換のアリールチオ基（例、フェニルチオ）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアシル基（例、アセチル、プロピオニル）；

【0062】炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のアルキルスルホ

ニル基またはアリールスルホニル基（例、メタンスルホニル、 p -トルエンスルホニル）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアシルオキシ基（例、アセトキシ、プロピオニルオキシ）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアルコシカルボニル基（例、メトシカルボニル、エトシカルボニル）；炭素原子数7乃至11の置換もしくは無置換のアリールオシカルボニル基（例、ナフトシカルボニル）；無置換のアミノ基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換アミノ基（例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ピリジルアミノ、メトシカルボニルアミノ、 n -ブトシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ）；

【0063】炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のカルバモイル基（例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、 n -ブチルカルバモイル、 $tert$ -ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル）；無置換のスルファモイル基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換スルファモイル基（例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル）；シアノ基；ニトロ基；カルボキシ基；ヒドロキシ基；ヘテロ環基（例、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレニン環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、クマリン環）。

【0064】 R^{22} 及び R^{23} で表されるアルケニル基は、炭素原子数2乃至18の置換もしくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数2乃至8の置換もしくは無置換のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、1-プロペニル、1,3-ブタジエニル等が挙げられる。アルケニル基の置換基としては、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

【0065】 R^{22} および R^{23} で表されるアルキニル基は、炭素原子数2乃至18の置換もしくは無置換のアルキニル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数2乃至8の置換もしくは無置換のアルキニル基であり、例えば、エチニル、2-プロピニル等が挙げられる。アルキニル基の置換基は、前記アルキル基の置換基として挙げ

たものが好ましい。

【0066】 R^{22} 及び R^{23} で表されるアラルキル基は、炭素原子数7乃至18の置換もしくは無置換のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル、メチルベンジル等が好ましい。

【0067】 R^{22} 及び R^{23} で表されるアリール基は、炭素原子数6乃至18の置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。アリール基の置換基は前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。またこれらの他に、アルキル基（例えば、メチル、エチル等）も好ましい。

【0068】 R^{22} 及び R^{23} で表される複素環基は、炭素原子、窒素原子、酸素原子、あるいは硫黄原子から構成される5員又は6員の飽和又は不飽和の複素環であり、これらの例としては、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレニン環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、及びクマリン環が挙げられる。複素環基は置換されていてもよく、その場合の置換基としては、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

【0069】 R^{20} 及び R^{21} で表される置換基は、前記アルキル基の置換基として挙げたものと同義である。またこれらの他に、アルキル基（例えばメチル、エチル等）も挙げることができる。 R^{20} 及び R^{21} で表される置換基

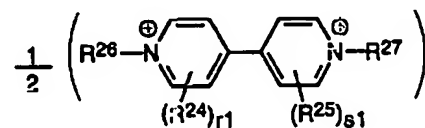
は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。特に好ましくは、水素原子である。

【0070】第4級アンモニウムイオンとしては、下記一般式(II-A)で示されるものが特に好ましい。

【0071】

【化28】

一般式(II-A)

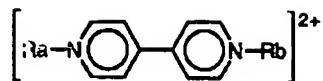




【0072】式中、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ前記一般式(II)における R^{20} 及び R^{21} で表される置換基と同義であり、またそれぞれについて、その好ましい範囲も同一である。 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ前記一般式(II)における R^{22} 及び R^{23} で表される置換基と同義であり、またそれぞれについて、その好ましい範囲も同一である。 $r1$ 及び $s1$ は、各々独立に0乃至4の整数を表し、そして $r1$ と $s1$ が2以上の場合には、複数の R^{24} 及び R^{25} は各々互いに同じであっても異なってもよい。

【0073】一般式(II)で表されるオキシノール化合物のカチオン部の好ましい具体例を以下に記載する。

【0074】

【化29】

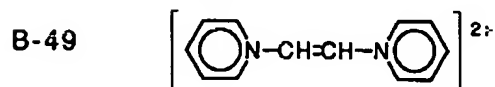
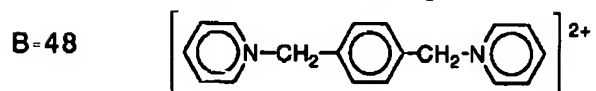
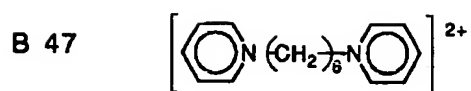


No.	Ra	Rb
B-17	CH ₃	CH ₃
B-18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
B-19	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
B-20	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
B-21	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉
B-22	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃
B-23	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
B-24	CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃
B-25	CH ₂ =CH	CH ₂ =CH
B-26	NOCH ₂	NOCH ₂
B-27	C ₂ H ₅ O ₂ C-CH ₂	C ₂ H ₅ O ₂ C-CH ₂
B-28	HOCH ₂ CH ₂	HOCH ₂ CH ₂
B-29	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂
B-30		
B-31	CH ₃	ベンジル
B-32	CH ₃ COOCH ₂	CH ₃ COOCH ₂
B-33	アダマンチル	アダマンチル
B-34	CF ₃ CH ₂	CF ₃ CH ₂
B-35	フェニル	フェニル

【0075】

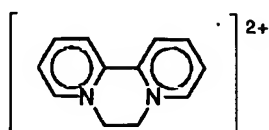
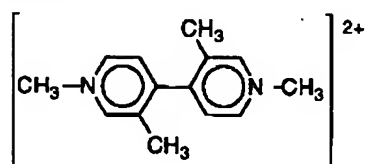
【化30】

$\left[\text{Li-N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N-Rb} \right]^{2+}$		
No.	Ra	Rb
B-36	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	$\text{C(CH}_3)_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$
B-37	$\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	$\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$
B-38	$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$
B-39	$\text{NC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	$\text{NC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$
B-40	$\text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$	$\text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$
B-41	$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3)_3\text{-N(CH}_3)_3 \right]^{2+}$	
B-42	$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N-(CH}_2)_6\text{-N(CH}_3)_3 \right]^{2+}$	
B-43	$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3 \right]^{2+}$	
B-44	$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3 \right]^{3+}$	
B-45	$\left[(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(C(CH}_3)_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9) \right]^{2+}$	
B-46	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-CH}_2\text{-C(CH}_3)_3\text{-N-C}_6\text{H}_5 \right]^{2+}$	



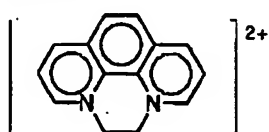
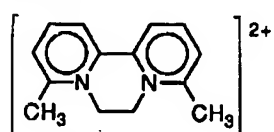
B-50

B-51

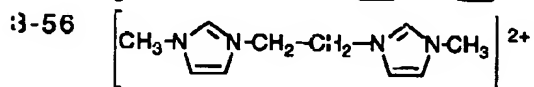
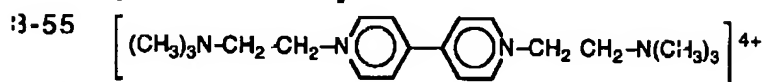
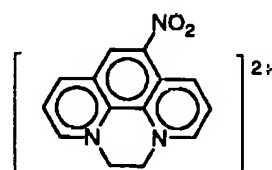


B-52

B-53



B-54

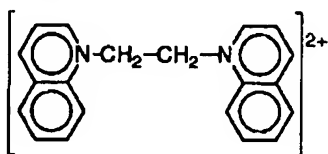
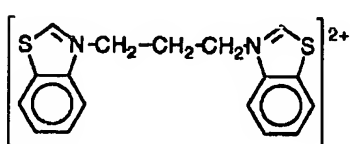


【0077】

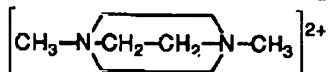
【化32】

B-57

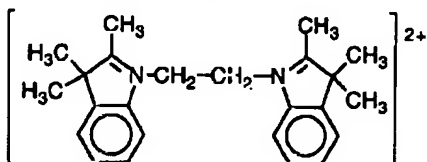
B-58



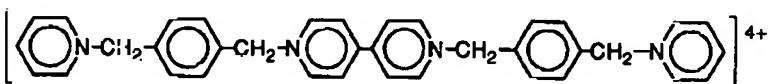
B-59



B-60



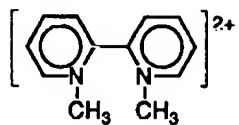
B-61



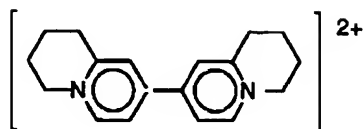
【0078】

【化33】

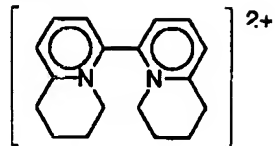
B-70



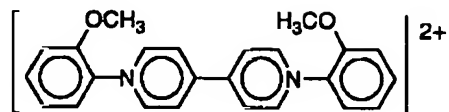
B-71



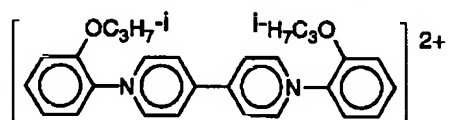
B-72



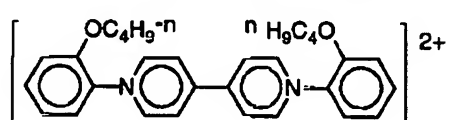
B-73



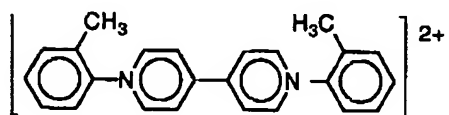
B-74



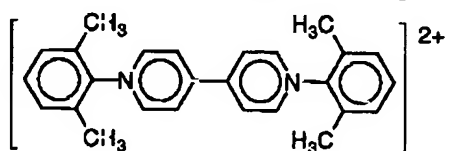
B-75



B-76

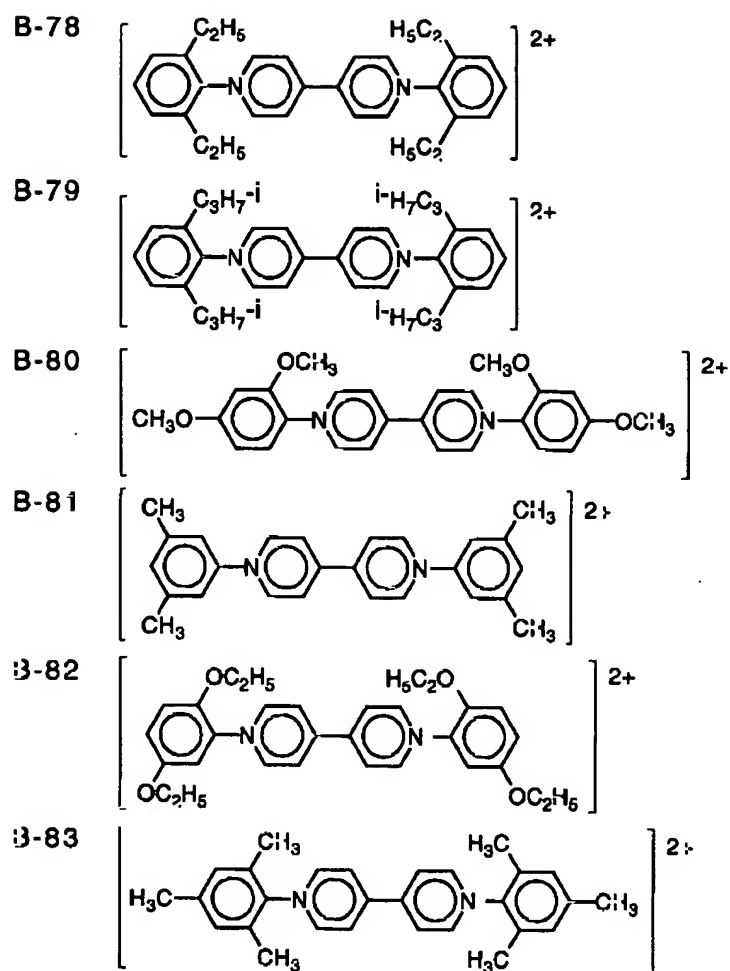


B-77



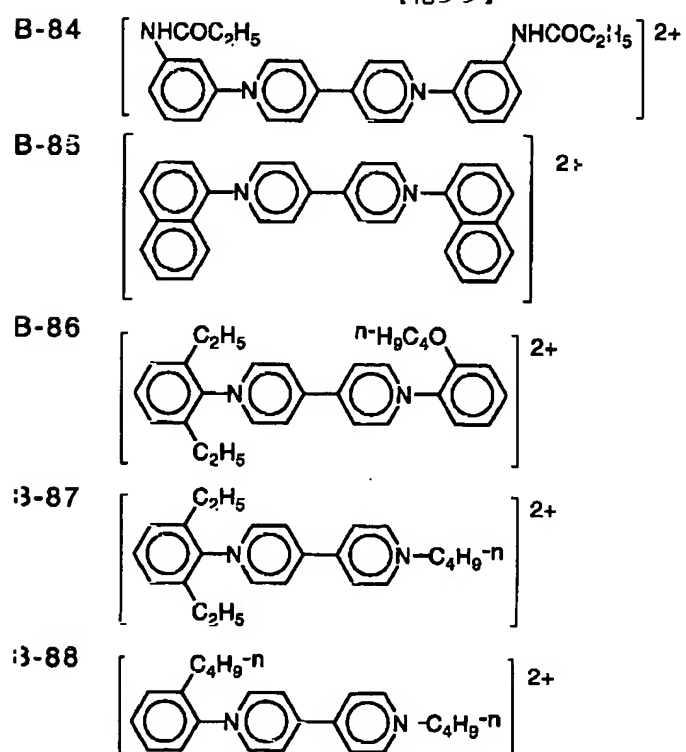
【0079】

【化34】



【0080】

【化35】



【0081】

【化36】

$\left[\text{Ra}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}-\text{Ra} \right]^{2+}$	
No.	Ra
B-94	iso-C ₅ H ₁₁
B-95	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₂ CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃))CH ₂ CH ₂ CH ₃
B-96	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
B-97	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂
B-98	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$
B-99	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$
B-i00	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

【0082】

$\left[\text{Ra}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}-\text{Ra} \right]^{2+}$	
No.	Ra
B-101	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$
B-102	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
B-103	CH ₂ =CH-CH ₂
B-104	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
B-105	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
B-i06	(C ₆ H ₅) ₃ C
B-i07	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$
B-i08	CH≡C-CH ₂
B-i09	CH ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂
B-110	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{---} \end{array}$
B-111	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{---} \end{array}$

【0083】

【化38】

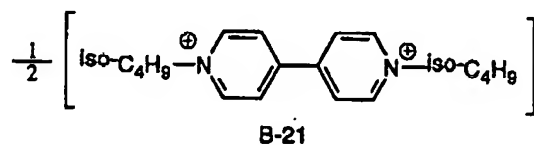
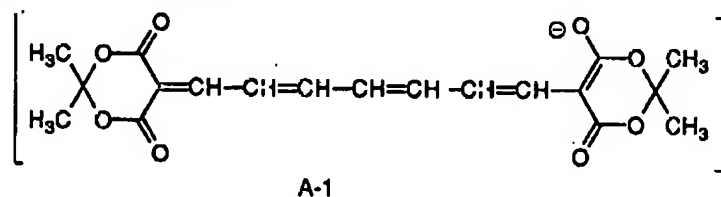
$\left[\text{Ra}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}-\text{Rb} \right]^{2+}$		
No.	Ra	Rb
B-112		
B-113		
B-114		
B-115		
B-116		
B-117		
B-118	Iso-C ₄ H ₉	ベンジル
B-119		

【0084】本発明で用いるオキソノール色素の好ましい具体例を下記の表1に示す。表1において、具体例（色素番号で表示）は、アニオン部（「A-」により表示）とカチオン部（「B-」により表示）との組み合わせた化学式から構成される。たとえば、色素番号1（ア

ニオン部がA-1でカチオン部がB-21）のオキソノール色素は、下記の式で表わされる化合物である。

【0085】

【化39】



【0086】

【表1】

表1（その1）

色素番号	アニオン部	カチオン部	色素番号	アニオン部	カチオン部
1	A-1	B-21	2	A-1	B-77
3	A-1	B-124	4	A-2	B-21
5	A-2	B-78	6	A-3	B-22
7	A-4	B-22	8	A-7	B-78
9	A-7	B-117	10	A-2	B-124
11	A-8	B-85	12	A-11	B-21
13	A-11	B-77	14	A-11	B-113
15	A-12	B-1	16	A-12	B-149
17	A-12	B-169	18	A-18	B-15

19	A-18	B-103	20	A-20	B-78
21	A-21	B-78	22	A-24	B-78
23	A-30	B-21	24	A-30	B-78
25	A-30	B-87	26	A-31	B-21
27	A-31	B-41	28	A-31	B-78
29	A-31	B-113	30	A-31	B-117

【0087】

【表2】

表1 (その2)

色素 番号	アニオン部	カチオン部	色素 番号	アニオン部	カチオン部
31	A-31	B-119	32	A-32	B-117
33	A-32	B-134	34	A-32	B-85
35	A-33	B-23	36	A-33	B-33
37	A-33	B-55	38	A-33	B-78
39	A-33	B-85	40	A-33	B-117
41	A-33	B-124	42	A-33	B-169
43	A-34	B-21	44	A-34	B-55
45	A-34	B-78	46	A-34	B-85
47	A-34	B-89	48	A-34	B-113
49	A-34	B-117	50	A-34	B-169
51	A-35	B-21	52	A-38	B-33
53	A-38	B-50	54	A-38	B-78
55	A-38	B-94	56	A-38	B-98
57	A-38	B-117	58	A-38	B-133
59	A-39	B-21	60	A-39	B-53

【0088】

【表3】

表1 (その3)

色素 番号	アニオン部	カチオン部	色素 番号	アニオン部	カチオン部
61	A-42	B-24	62	A-42	B-33
63	A-42	B-55	64	A-42	B-84
65	A-42	B-110	66	A-42	B-117
67	A-43	B-78	68	A-43	B-94
69	A-43	B-115	70	A-43	B-117
71	A-44	B-78	72	A-49	B-18
73	A-49	B-82	74	A-49	B-114
75	A-51	B-78	76	A-53	B-33
77	A-53	B-78	78	A-53	B-117
79	A-54	B-17	80	A-54	B-79
81	A-57	B-27	82	A-57	B-77
83	A-61	B-78	84	A-61	B-117
85	A-62	B-26	86	A-62	B-76
87	A-64	B-77	88	A-65	B-77
89	A-65	B-94	90	A-66	B-24

91	A-66	B-78	92	A-74	B-78
93	A-79	B-21	94	A-79	B-78
95	A-80	B-78	96	A-82	B-78
97	A-2	B-24			

【0089】尚、オキソノール色素は、例えば、特開平10-297103号公報に記載の合成法、あるいは該合成法に準じて合成することができる。また、本願出願人の出願になる特願平11-155688号明細書に記載のオキソノール色素とその製造法も有利に利用できる。

【0090】次に、本発明に用いるシアニン色素について詳しく説明する。本発明で用いるシアニン色素は、下記的一般式(III)で表される化合物である。

【0091】

【化40】 $[DYE^+]_n X^{n-}$ (III)

【0092】DYEで表されるシアニン色素カチオンは、アニオン性の置換基を有することのない1価のカチオンを表す。また X^{n-} は、n価のアニオンを表し、nは2以上の整数を表す。即ち、 X^{n-} は、2価以上の多価有機アニオンを表す。 X^{n-} は、2～4価の有機アニオンであることが好ましく、更に好ましくは、2又は3価の有機アニオンであり、特に好ましくは、2価の有機アニオンである。

【0093】 X^{n-} で表される多価の有機アニオンの例には、以下のものが含まれる。カルボン酸イオン（例えば、コハク酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、テレフタル酸イオン）；芳香族ジスルホン酸イオン（例、ベンゼン-1, 3-ジスルホン酸イオン、3, 3'-ビフェニルジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオン、2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸イオン、1, 8-ジヒドロキ

シナフタレン-3, 6-ジスルホン酸イオン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン）；芳香族トリスルホン酸イオン（例、ナフタレン-1, 3, 5-トリスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 7-トリスルホン酸イオン、1-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸イオン、2-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸イオン）；芳香族テトラスルホン酸イオン（例、ナフタレン-1, 3, 5, 7-テトラスルホン酸イオン）；脂肪族ポリスルホン酸イオン（例、ブタン-1, 4-ジスルホン酸イオン、シクロヘキサン-1, 4-ジスルホン酸イオン）；ポリ硫酸モノエステル（例、アロピレングリコール-1, 2-ジスルフェート、ポリビニルアルコールポリ硫酸エステルイオン）。

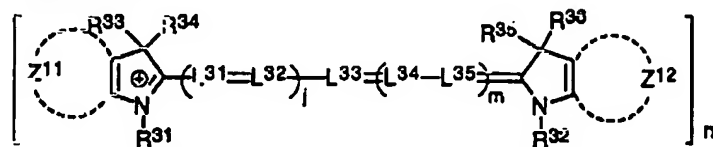
【0094】 X^{n-} で表される多価の有機アニオンは、上記芳香族ジスルホン酸イオン、又は芳香族トリスルホン酸イオンであることが好ましい。特に好ましくは、芳香族ジスルホン酸イオンであり、中でも、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、又はナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオンであることが好ましい。最も好ましいものは、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオンである。

【0095】上記DYEで表されるシアニン色素陽イオンは、下記的一般式(IV)で表される化合物であることが好ましい。

【0096】

【化41】

一般式 (IV)



【0097】一般式(IV)において、 Z^{11} 及び Z^{12} は、置換基を有していてもよいインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を完成するために必要な原子群を表す。 R^{31} 及び R^{32} は各々独立に、アルキル基またはアリール基を表す。 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は各々独立に、アルキル基を表す。 L^{31} 、 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} 及び L^{35} は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表す。また $L^{31} \sim L^{35}$ 上に置換基を有する場合には、

互いに連結して環を形成しても良い。 j は0、1又は2を表し、 m は0または1を表す。そして n は、2以上の整数を表す。

【0098】上記インドレニン核もしくはベンゾインドレニン核の置換基（又は原子を含む）としては、ハロゲン原子（特に、塩素原子）、又はアリール基（特にフェニル）であることが好ましい。

【0099】 R^{31} および R^{32} で表されるアルキル基は置

換基を有していてもよく、好ましくは炭素原子数1～18（更に好ましくは1～8、特に1～6）の直鎖状、環状、もしくは分岐状の置換基を有していてもよいアルキル基である。R³¹およびR³²で表されるアリール基は置換基を有していても良く、好ましくは炭素原子数6～18の置換基を有していても良いアリール基である。

【0100】R³¹およびR³²で表されるアルキル基またはアリール基の置換基の好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。炭素原子数6～18の置換又は無置換のアリール基（例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、2,4-ジメチルフェニル、1-ナフチル）、アルケニル基（例えば、ビニル、2-メチルビニル）、アルキニル基（例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br、I）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル）、炭素原子数1～10のカルバモイル基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数2～10のアシルオキシ基、炭素原子数2～10のアルコシカルボニル基、ヘテロ環基（例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの複素芳香族環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサラン環、ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環）。

【0101】R³¹およびR³²は、それぞれ無置換の炭素原子数1～8（好ましくは、炭素原子数1～6、特に炭

素原子数1～4）の直鎖状のアルキル基、あるいはアルコキシ基（特に、メトキシ）又はアルキルチオ基（特に、メチルチオ）で置換された炭素原子数1～8（好ましくは、炭素原子数1～6、特に炭素原子数1～4）の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。

【0102】R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶で表されるアルキル基は、好ましくは炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状、あるいは環状の置換基を有していてもよいアルキル基である。またR³³とR³⁴及びR³⁵とR³⁶はそれぞれ連結して環を形成しても良い。置換基として好ましいものは、前記R³¹およびR³²で表されるアルキル基またはアリール基の好ましい置換基の例として挙げたものを挙げることができる。R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶で表されるアルキル基は、それぞれ炭素原子数1～6の直鎖状の無置換のアルキル基（特に、メチル、エチル）であることが好ましい。

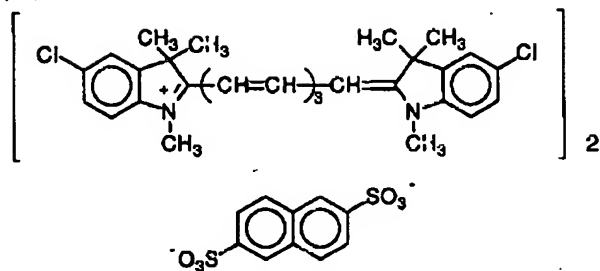
【0103】L³¹～L³⁵で表されるメチン基は、置換基を有していても良い。好ましい置換基の例としては、炭素原子数1～18のアルキル基、アラルキル基、および前記R³¹およびR³²で表されるアルキル基またはアリール基の好ましい置換基の例として挙げたものを挙げることができる。これらの中では、アルキル基（例、メチル）、アリール基（例、フェニル）、ハロゲン原子（例、Cl、Br）、アラルキル基（例、ベンジル）が好ましい。特に好ましいのはメチル基である。前記式においては、jが2でmが0である場合、あるいはj、mが、各々独立に0又は1である場合が好ましい。上記L³¹～L³⁵上の置換基は互いに連結して環を形成しても良い。好ましい環員数は5員環または6員環であり、特にシクロヘキセン環であることが好ましい。

【0104】以下に、一般式(III)で表されるシアニン色素の好ましい具体例を挙げる。

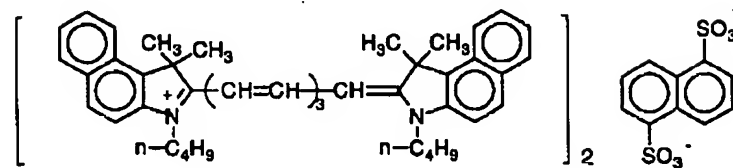
【0105】

【化42】

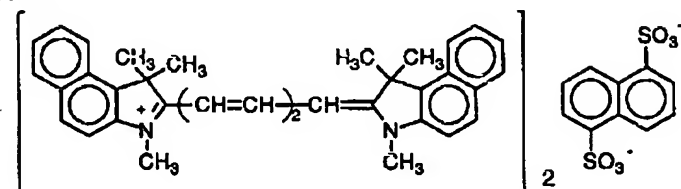
III-1



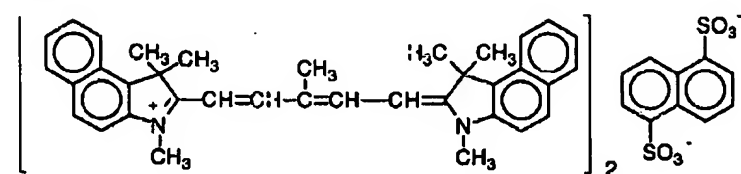
III-2



III-3



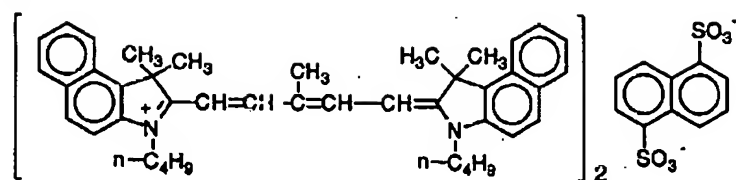
III-4



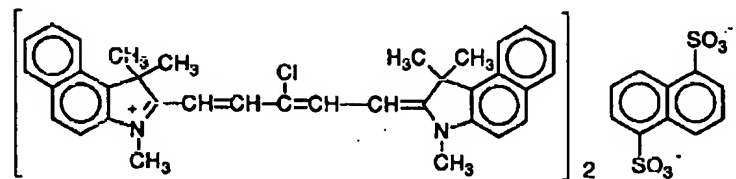
【0106】

【化43】

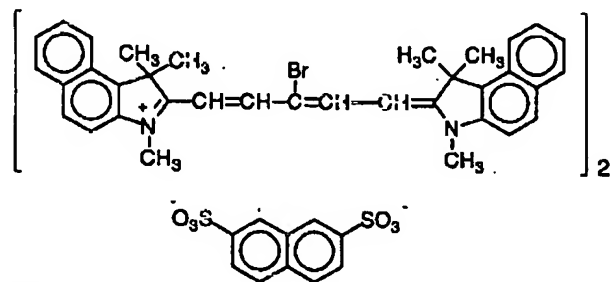
III-5



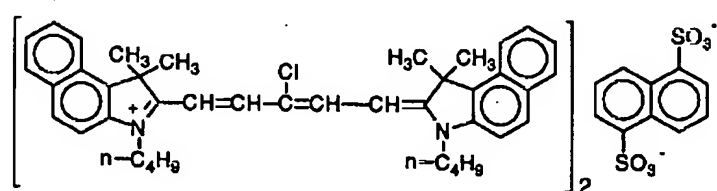
III-6



III-7



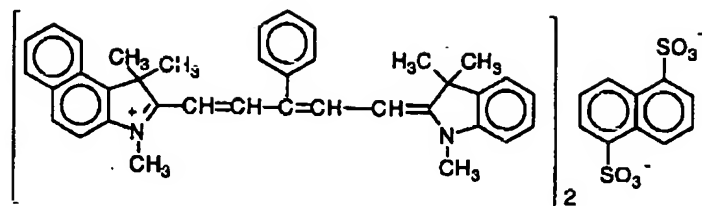
III-8



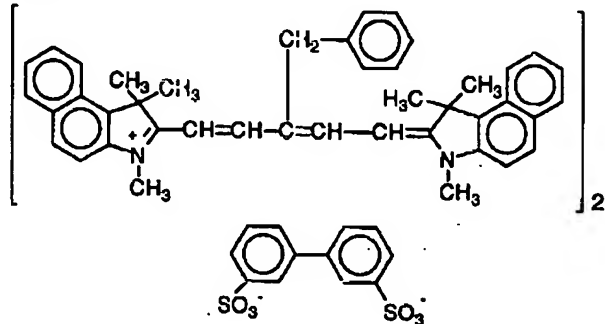
【0107】

【化44】

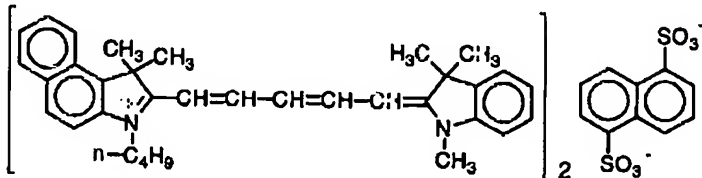
III-9



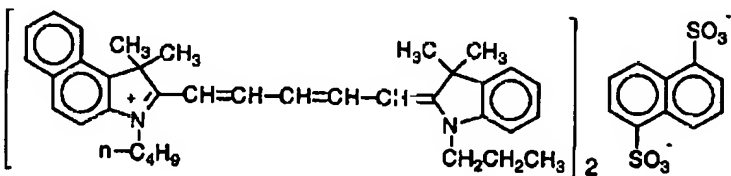
III-10



III-11



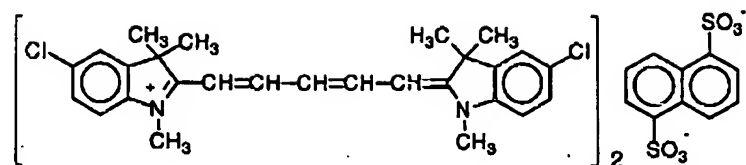
III-12



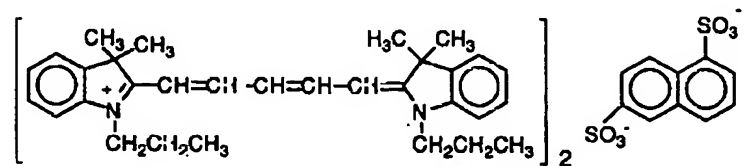
【 0108 】

【 化 45 】

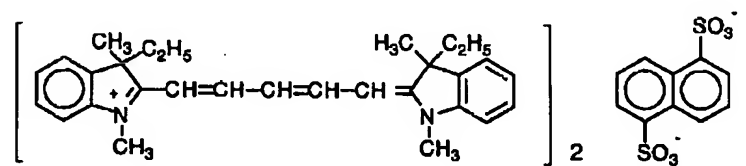
III-13



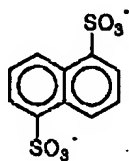
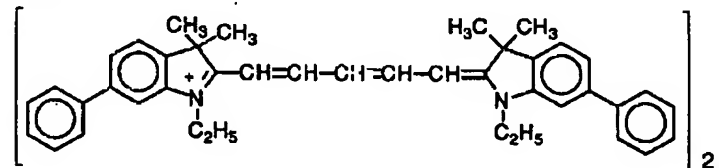
III-14



III-15



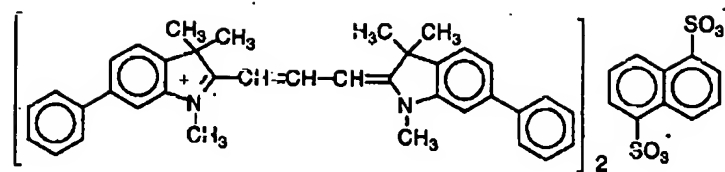
III-16



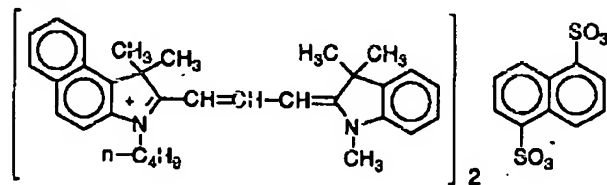
【0109】

【化46】

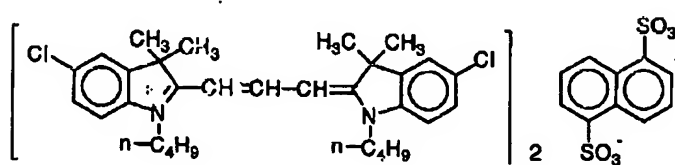
III-17



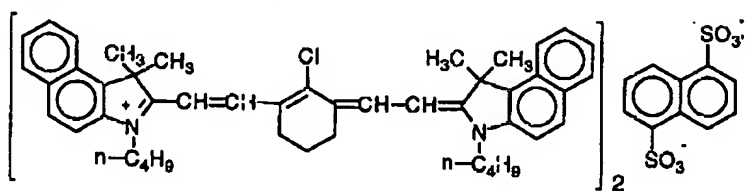
III-18



III-19



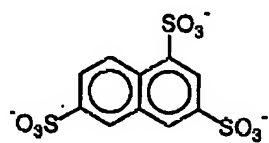
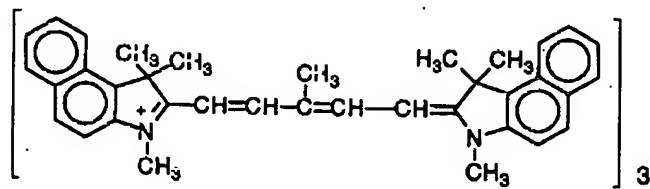
III-20



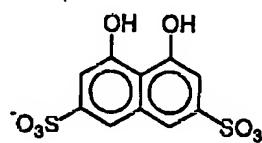
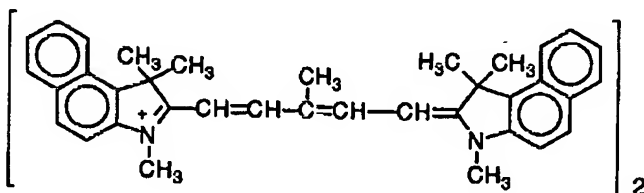
【0110】

【化47】

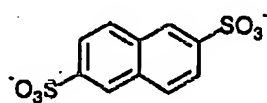
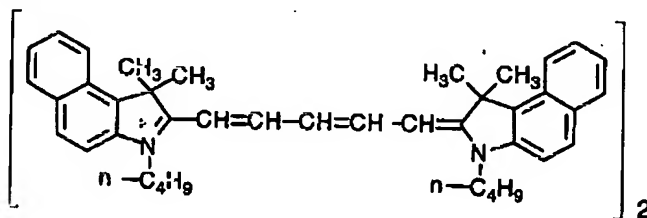
III-21



III-22



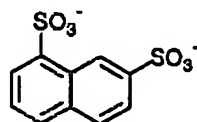
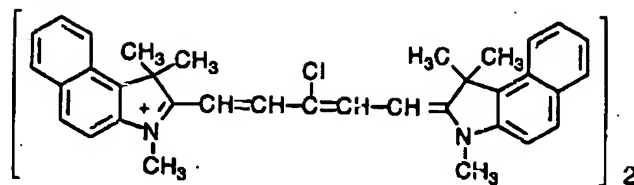
III-23



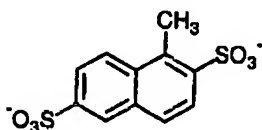
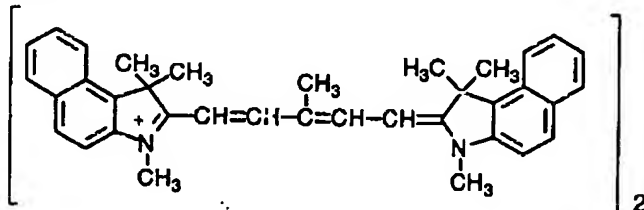
【0111】

【化48】

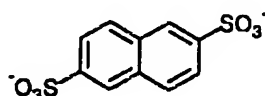
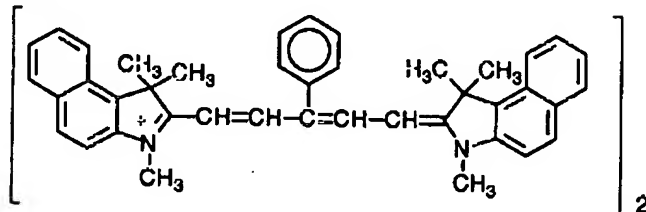
III-24



III-25



III-26



【0112】一般式(III)で表されるシアニン色素は、単独で用いても良いし、あるいはまた二種以上を併用しても良い。上記シアニン色素は、特開平11-48615号公報に記載に記載されており、該公報を参照して合成することができる。本発明のように、シアニン色素として対イオンが有機アニオンであると、色素記録層にレーザが照射されて色素の熱分解が発生した場合でも、発生するガスは記録層上に形成されている金属反射層に腐食等の悪影響を与えにくい。従って、光情報媒体の保存安定性に好影響を与える。特に、従来において光情報記録媒体の金属反射層材料として用いられてきた金の金色光沢を避けて、表面への印字特性と印字の視認特性とが優れている銀、アルミニウムなどの白色光沢を持つ金属材料を金属反射層材料として用いる場合が多くなっているが、そのような金属材料を用いる場合に問題となりやすい金属反射層の腐食の発生を、本発明の有機対イオンを持つシアニン色素を記録層形成用色素として用いることによって効果的に防ぐことができるという利点がある。

【0113】本発明の光情報記録媒体の製造方法には、前記のオキソノール色素またはシアニン色素をヒドロキシカルボン酸エステル溶剤を用いて調製する工程、及び調製した塗布液を基板上に塗布し、乾燥させて色素記録層を形成する工程が含まれる。本発明の方法によって製造される光情報記録媒体には、CD-R型の光ディスク及びDVD-R型の光ディスクが含まれるが、特に、本発明の方法は、高密度記録用のDVD-R型の光ディスクの製造に有利であるため、以下では、DVD-R型の光ディスクを例にとって、本発明の光情報記録媒体の製造方法を説明する。

【0114】DVD-R型の光ディスクの代表例は、透明な円盤状基板上に、色素記録層と、金属反射層、そして樹脂保護層をこの順に積層してなる積層体を二枚作製し、該二枚の積層体をそれぞれの記録層が内側となるように貼り合わせることで製造される。あるいは、上記積層体と、該積層体と略同一の形状の透明な円盤状保護基板上に、金属反射層及び樹脂保護層をこの順に積層してなる積層体とを、記録層が内側となるように貼り合

わせることにより製造される。以下に、後者の光情報記録媒体の製造方法を例にとって説明する。

【0115】透明基板（保護基板としても用いられる）は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができる。これらの材料は所望により併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0116】色素記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。

【0117】下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法を利用して基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20 μ mの範囲にあり、好ましくは0.01～10 μ mの範囲である。

【0118】基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プリグループ）が形成されている。このプリグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に形成されることが好ましい。

【0119】また、プリグループの形成を、プリグループ層を設けることにより行ってもよい。プリグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プリグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンパ）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、更にこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。

次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プリグループ層の層厚は一般に、0.05～100 μ mの範囲にあり、好ましくは0.1～50 μ mの範囲である。

【0120】本発明の製法によって得られる光情報記録媒体は、そのプリグループのトラックピッチは、通常、0.1～1.0 μ m、好ましくは0.3～0.9 μ m、更に好ましくは、0.6～0.8 μ mの範囲にある。プリグループの深さは通常、30～170nm、好ましくは50～160nm、更に好ましくは、70～150nmである。プリグループの幅（半値幅）は通常、50～400nm、好ましくは、700～350nm、特に好ましくは、100～300nmの範囲にある。これらのプリグループの形状の寸法特性は、色素記録層形成前の基板の測定、あるいは色素記録層形成後に、色素記録層をメタノール等の色素溶解性の高い溶媒を用いて洗浄除去し、その後に基板の表面の各寸法を測定することによっても確認することができる。本発明に従って基板の表面に形成される色素記録層の厚さは、プリグループ内で通常、50～170nm（特に、60～150nm、さらには70～130nm）であり、ランド部で通常、50～150nm（特に、60～100nm）である。

【0121】基板（又は下塗層）上には、前記のオキソノール色素またはシアニン色素を含む記録層が設けられる。この色素記録層の形成には、その塗布液を調製するために、溶剤としてヒドロキシカルボン酸エステルが用いられる。

【0122】ヒドロキシカルボン酸エステルの例としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、2-ヒドロキシ酪酸メチル、2-ヒドロキシ酪酸エチル、3-ヒドロキシ酪酸メチル、3-ヒドロキシ酪酸エチル、3-ヒドロキシ酪酸プロピル、4-ヒドロキシ酪酸メチル、4-ヒドロキシ酪酸エチル、4-ヒドロキシ酪酸プロピル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、2-ヒドロキシ酪酸プロピル、3-ヒドロキシ酪酸メチル、3-ヒドロキシ酪酸エチル、3-ヒドロキシイソ酪酸プロピル、2-ヒドロキシ吉草酸メチル、2-ヒドロキシ吉草酸エチル、及び2-ヒドロキシ吉草酸プロピルを挙げることができる。これらの中では、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヒドロキシ酪酸メチル、及び2-ヒドロキシ酪酸エチルが好ましい。更に好ましいものは、乳酸メチル、乳酸エチル、及び乳酸ブチルなどの乳酸エステルは、沸点や引火点の観点からも塗布液の調製工程や塗布工程において有利である。即ち、乳酸メチルの沸点は145℃、その引火点は55℃、乳酸エチ

ルの沸点は154℃、その引火点は53℃、及び乳酸ブチルの沸点は188℃、その引火点は75℃であり、沸点がこれらの値より高い場合には、塗布工程において、塗布液が乾燥しにくくなり、一方、引火点がこれらの値より低くなると発火などを生じる危険が伴う。なお、乳酸メチル、乳酸エチルなどの乳酸エステルは、シアニン色素の対イオンが無機イオンである場合には、溶解性が非常に低くなり、本発明で目的とする均一な厚さで、かつ膜厚が小さい色素記録層の製造には不利となる。これに対して、シアニン色素として有機イオンを対イオンとするシアニン色素を用いると、目的の均一かつ小さい膜厚の色素記録層を容易に製造することができる。

【0123】色素記録層の形成は、ヒドロキシカルボン酸エステル溶剤に前記のオキソノール色素もしくはシアニン色素を溶解して塗布液を調製し、この塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行われる。塗布液の調製に際しては、所望により、退色防止剤や結合剤を加えることもできる。また、塗布液中には酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0124】色素記録層形成用塗布液の調製に際しては、従来から知られている溶剤を50容量%未満の量（特に30容量%未満の量）にて併用してもよい。このような溶剤の例としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、フッ素アルコールなどを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性などを考慮して単独または二種以上を適宜併用することができる。

【0125】退色防止剤の代表的な例としては、ニトロソ化合物、金属錯体、ジインモニウム塩、アミニウム塩などを挙げることができる。これらの例は、特開平2-300288号、同3-224793号、あるいは同4-146189号等の各公報に記載されている。退色防止剤を併用する場合には、その使用量は、色素の量に対して、通常0.1~50重量%の範囲であり、好ましくは、0.5~45重量%の範囲、更に好ましくは、3~40重量%の範囲、特に5~25重量%の範囲である。

【0126】結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピ

レン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。色素記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素100重量部に対して、上限が20重量部、好ましくは10重量部、更に好ましくは5重量部にとどめるべきである。

【0127】このようにして調製される色素記録層の塗布液中の色素の濃度は一般に0.01~10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5重量%の範囲にある。

【0128】塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、及びスクリーン印刷法などを挙げることができる。色素記録層の形成は、スピコート法を利用して行うことが好ましい。色素記録層は単層でも重層でもよい。色素記録層の層厚（乾燥後の平均厚み）は一般に20~500nmの範囲にあり、好ましくは50~300nmの範囲にある。更に好ましくは、50乃至120nm（特に好ましくは、55乃至100nm、最も好ましくは、60乃至95nm）の範囲にある。

【0129】色素記録層の上には、特に情報の再生時における反射率の向上の目的で、金属反射層が設けられている。金属反射層の材料である光反射性物質はレーザ光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au金属、Ag金属、あるいはこれらの合金である。好ましいAu又はAg合金としては、それぞれPt、Cu、及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含む合金を挙げることができる。最も好ましくは、Ag金属又はAg合金である。金属反射層は、例えば、光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより、色素記録層の上に形成することができる。金属反射層の層厚は、一般的には10~800nmの範囲にあり、好ましくは20~500nmの範囲、更に好ましくは50~300nmの範囲である。

【0130】金属反射層の上には通常、色素記録層や金属反射層を物理的および化学的に保護する目的で樹脂保護層が設けられる。保護層に用いられる材料の例としては、 SiO 、 SiO_2 、 MgF_2 、 SnO_2 、 Si_3N_4 等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えば、プラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して金属反射層上及び／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられていてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、溶剤を用いることなくそのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。樹脂保護層が設けられていることが好ましい。樹脂保護層の層厚は一般には $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある。この樹脂保護層は、基板の色素記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けることもできる。

【0131】以上の工程により、基板上に色素記録層、金属反射層、そして保護層を設けた積層体を作製することができる。また、得られた積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板上に、色素記録層を設けることなく、上記と同様な方法で金属反射層及び保護層を形成することにより、記録層のない積層体を作製することができる。そして記録層が内側となるように接着剤等で上記の積層体を貼り合わせるることにより、片側のみに記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。接着は、前記UV硬化性樹脂を用いて行ってもよいし、合成接着剤を用いて行ってもよい。あるいはまた両面テープなどを用いて行ってもよい。接着剤層は、通常は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ （好ましくは、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ ）の範囲の厚みで設けられる。

【0132】尚、基板上に色素記録層、金属反射層、そして保護層を設けた二枚の積層体を、それぞれの記録層を内側となるように同様に貼り合わせるることにより、二つの記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造

することもできる。また、積層体として、保護層を設けることなく、基板上に色素記録層と金属反射層を設けてなる積層体を用いることもできる。また、片側のみに記録層を有する光情報記録媒体の場合には、一方の基板（記録層を設けていない基板）に円盤状の保護基板を用いることもできる。いずれの態様のDVD-R型の光情報記録媒体においてもその全体の厚みは、 $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ となるように調製することが好ましい。

【0133】本発明のDVD-Rを用いた情報の記録再生方法は、例えば、次のように実施される。DVD-Rを所定の定線速度（CDフォーマットの場合は $1.2 \sim 1.4 \text{ m/秒}$ ）または所定の定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザ光などの記録用のレーザ光を光学系を通して集光し、照射する。レーザ光の照射により、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化が生じて、その光学特性を変えることにより、情報が記録される。記録光としては、可視域のレーザ光、通常 $600 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ （好ましくは $620 \sim 680 \text{ nm}$ 、更に好ましくは、 $630 \sim 660 \text{ nm}$ ）の範囲の発振波長を有する半導体レーザビームが用いられる。また記録光は、NAが $0.55 \sim 0.7$ の光学系を通して集光されることが好ましい。最小記録ビット長は、通常は $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ （好ましくは、 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ ）の範囲である。上記のようにして記録された情報の再生は、DVD-Rを所定の定線速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザ光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。本発明のDVD-Rは、通常のCDフォーマットの場合の1倍速はもとより、それ以上の高速での記録再生も可能である。

【0134】以上の記載は、DVD-R型の光ディスクの製造方法を例にして本発明の光情報記録媒体の製造方法を説明したものであるが、CD-R型の光ディスクにおいても従来と同様な方法で製造することができる。

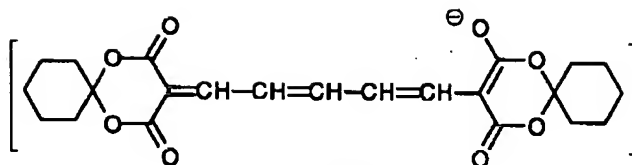
【0135】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例とを記載する。

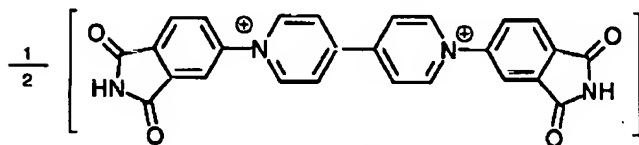
【実施例1】

【0136】

【化49】



A-31



B-119

【0137】上記式で表わされるオキソノール色素（前記化合物番号31）1.5gを乳酸エチル（溶剤）100mLに添加し、攪拌溶解させて記録層形成用塗布液を調製した。

【0138】この塗布液を、表面にスパイラル状のプリグルーブ（トラックピッチ：0.74μm、プリグルーブ幅：290nm、プリグルーブの深さ：156nm）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（外径：120mm、内径：15mm、厚さ：0.6mm）のそのプリグルーブ側の表面に、スピコートにより塗布し、乾燥して色素記録層（平均の厚さ：90nm、グルーブ部の厚さ：100nm、ランド部の厚さ：80nm）を形成した。この時の塗布液の塗布は、温度23℃、相対湿度50%RHの条件にて行なった。

【0139】次に、DCマグネトロンスパッタ装置を用いて色素記録層上に銀をスパッタして、膜厚約150nmの金属反射層を形成した。更に該金属反射層上に、UV硬化性樹脂（商品名：ダイキュアクリアSD-318、大日本インキ化学工業（株）製）をスピコートにより塗布した後、メタルハライドランプにて紫外線を照射し、硬化させ、層厚約7μmの樹脂保護層を形成した。このようにして積層体Aを製造した。

【0140】別に基板上に、色素を塗布することなく、DCマグネトロンスパッタ装置を用いて銀をスパッタして、膜厚約150nmの金属反射層を形成した。更に該金属反射層上に、UV硬化性樹脂（商品名：ダイキュアクリアSD-318、大日本インキ化学工業（株）製）をスピコートにより塗布した後、メタルハライドランプにて紫外線を照射し、硬化させ、層厚約7μmの樹脂保護層を形成した。このようにして積層体Bを製造した。

【0141】次に、積層体A及びBの保護層上にそれぞれ遅効性カチオン重合型接着剤（商品名：SK7000、ソニーケミカル（株）製）をスクリーン印刷（印刷板のメッシュサイズ：300メッシュ）によって塗布した。次いで、メタルハライドランプを使用して紫外線を照射した。照射直後に積層体AとBとを保護層側同士で貼り合わせ、圧縮した。約5分間放置後、接着剤は完全に硬化した。以上の工程により、片側のみに色素記録層

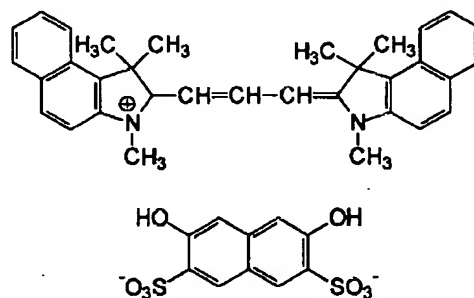
を有する本発明に従う光ディスク（DVD-R）を製造した。

【0142】〔比較例1〕実施例1において、色素記録層の塗布液の調製に際し、乳酸エチルの代わりに2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（TFP）を使用したこと以外は同様にして、比較用のDVD-Rを製造した。

【0143】〔実施例2〕実施例1において、色素化合物として、オキソノール色素の代わりに下記の式で示されるシアニン色素を用いたこと以外は同様にして、本発明に従うDVD-Rを製造した。

【0144】

【化50】

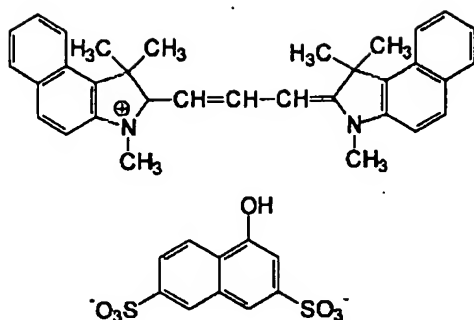


【0145】〔比較例2〕実施例2において、色素記録層の塗布液の調製に際し、乳酸エチルの代わりに2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（TFP）を使用したこと以外は同様にして、比較用のDVD-Rを製造した。

【0146】〔実施例3〕実施例1において、色素化合物として、オキソノール色素の代わりに下記の式で示されるシアニン色素を用いたこと以外は同様にして、本発明に従うDVD-Rを製造した。

【0147】

【化51】



【0148】〔比較例3〕実施例3において、色素記録層の塗布液の調製に際し、乳酸エチルの代わりに2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール (TFP) を使用したこと以外は同様にして、比較用のDVD-Rを製造した。

表2

	色素化合物	塗布液の 溶剤	11Tビット ジッタ (%)
実施例1	オキソノール色素	乳酸エチル	8.3
比較例1	同上	TFP	8.8
実施例2	シアニン色素	乳酸エチル	8.5
比較例2	同上	TFP	10.0
実施例3	シアニン色素	乳酸エチル	8.4
比較例3	同上	TFP	9.6

【0151】表2の結果から、本発明で規定したオキソノール色素あるいはシアニン色素を用い、かつ溶剤として乳酸エチルを用いて調製した塗布液を使用して色素記録層を設けた本発明に従うDVD-R型の光ディスク（実施例1、2及び3）の場合には、フッ素化アルコールとしてTFP溶剤を用いて調製した塗布液を使用して色素記録層を設けたDVD-R型の光ディスク（比較例1、2及び3）に比べて低いジッタ値が得られることがわかる。

【0149】〔光情報記録媒体としての評価〕

（ジッタの測定）得られた実施例及び比較例のDVD-Rに、OMT2000（パルステック社製）を用いて波長635nmのレーザ光をNA0.60のピックアップを用い、定線速度4.5m/秒で、8-16変調信号を記録パワーを3~10mWまで変化させて最適記録パワーで記録した。その後、DDU1000（パルステック社製）を用いて波長650nmのレーザ光をNA0.60のピックアップを用い、定線速度4.5m/秒、0.5mWのレーザパワーで記録信号を再生し、11TビットジッタをTIA（ヒューレットパッカード社製）を用いて測定した。ジッタ値は小さいほど記録信号が均一であることを示す。評価結果を表2に示す。

【0150】

〔表4〕

【0152】

〔発明の効果〕追記型光情報記録媒体の色素記録層の色素形成用溶液組成物（色素溶液）として、本発明で特定した一般式で表わされるオキソノール色素またはシアニン色素と、溶剤としてヒドロキシカルボン酸エステル（特に乳酸エステル）とを組み合わせた色素溶液を用いることにより、フッ素アルコールなどの高価な溶剤を用いることなく、特にジッタの低減した追記型の光情報記録媒体を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 森 嵩 慎一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA12 FA01 FB42 GA05
5D029 JA04 WB11 WC01 WD11
5D121 AA01 EE21 EE23